

PRODUCTION OF VINYL CHLORIDE POLYMER

Patent number: JP7082304
Publication date: 1995-03-28
Inventor: ONISHI HIDEJI; AMANO TADASHI
Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO
Classification:
- **International:** C08F2/18; C08F2/00; C08F14/06
- **european:**
Application number: JP19930251073 19930913
Priority number(s): JP19930251073 19930913

Report a data error here**Abstract of JP7082304**

PURPOSE: To allow efficient removal of heat and saving the time required for processing each polymer batch during polymer production process, and production of a molded article of good initial coloring properties, when the polymer product is to be molded into sheet or other shapes. **CONSTITUTION:** In the suspension polymerization of vinyl chloride or a monomer mixture containing vinyl chloride in a reactor equipped with a reflux condenser to produce the corresponding polymer, a step is provided to feed a high-activity, oil-soluble polymerization initiator before the polymerization conversion reaches 60% after the heat removal step is started by the reflux condenser, the oil- soluble initiator having a 10-hour half-life temperature of 40 deg.C or below at a concentration of 0.1mol/L in benzene, and being fed at 0.0001 to 0.02 parts by weight per 100 parts by weight of the monomer and at a rate of 0.5 to 5% by weight of the above feed amount per minute.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-82304

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 F 2/18
2/00
14/06

識別記号 庁内整理番号
MBF
MAH

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-251073
(22)出願日 平成5年(1993)9月13日

(71) 出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 大西 秀二
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 1 番地 信
越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

(72) 発明者 天野 正
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 1 番地 信
越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 岩見谷 周志

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 塩化ビニル又は塩化ビニルを含む単量体混合物を還流コンデンサを備えた重合器中で懸濁重合することにより重合体を製造する方法において、前記還流コンデンサによる除熱開始後重合転化率が60%に到達するまでの間にベンゼン中 0.1mol/L 濃度における10時間半減期温度が40°C以下の高活性油溶性重合開始剤を仕込む工程を有し、前記油溶性重合開始剤の仕込み量が単量体 100重量部当り 0.0001~0.02重量部であり、前記油溶性重合開始剤の仕込み速度が 1 分間当たり前記仕込み量の 0.5~5 重量%であることを特徴とする重合体の製造方法。

【効果】 重合体製造中、効率的に除熱を行うことができ、重合1バッチに要する時間を短縮することができるため生産性が向上する。また、得られた重合体をシート等に成形した場合、フィッシュアイが少なく、初期着色性が良好な成形物を得ることができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビニル又は塩化ビニルを含む単量体混合物を還流コンデンサを備えた重合器中で懸濁重合することにより重合体を製造する方法において、前記還流コンデンサによる除熱開始後重合転化率が60%に到達するまでの間に、ベンゼン中0.1mol/L濃度における10時間半減期温度が40°C以下の高活性油溶性重合開始剤を仕込む工程を有し、前記油溶性重合開始剤の仕込み量が単量体100重量部当り0.0001~0.02重量部であり、前記油溶性重合開始剤の仕込み速度が1分間当たり前記仕込み量の0.5~5重量%であることを特徴とする重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塩化ビニル又は塩化ビニルを含む単量体混合物の懸濁重合による重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、塩化ビニル又は塩化ビニルを含む単量体混合物（以下、塩化ビニル等といふ。）の懸濁重合は、例えば、ジャケット及び還流コンデンサを備えた重合器中に水性媒体、分散剤（懸濁剤）及び重合開始剤を仕込み、次に重合器内を排気して塩化ビニル等を仕込み、更に必要に応じてその他の各種添加剤を仕込んだ後、ジャケットに熱水を通して重合器内を所定の重合反応温度になるまで昇温し、続いてジャケット及び還流コンデンサに冷却水を通して重合反応熱を除去することにより重合器内を所定の反応温度に保持しながら重合反応を行わせる、という方法により実施されている。

【0003】近年、生産性を向上するため重合時間の短縮化が図られている。重合時間の短縮化の方法の一つとして重合開始剤の仕込み量を増量して重合反応速度を増大させる方法がある。かかる方法による場合、重合の初期段階から重合反応による発熱量が増大するのでかかる段階での除熱能力を高める必要がある。ところが、重合の初期段階、即ち、重合反応開始後重合転化率が低い時期（通常、重合転化率15%未満）に還流コンデンサによる除熱を行うと、得られる重合体に粗粒が発生したりブロック状の重合体が生成する等の不都合があるため、かかる時期に還流コンデンサを使用することができない。そのため、重合の初期段階での除熱はジャケットのみで行わなければならず除熱能力が不足するという問題を生じた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のような問題を回避するために、①低活性重合開始剤を併用する、②重合開始剤を重合反応開始前と所定の重合転化率に到達した後の2回に分割して仕込む等の、重合の初期段階における重合反応速度を抑えて発熱量を小さくしてジャケットの除熱能力を超えないように制御し、還流コンデンサに

10

2

よる除熱開始後に重合反応速度を増大させるという対策が講じられている。

【0005】ところで、重合時間を短縮するためには、除熱を効率よく行う必要もある。しかし、上記①、②の方法によれば還流コンデンサによる除熱開始後に重合反応速度を増大させることから重合反応の後半に発熱のピークを迎えることとなる。従って、還流コンデンサによる除熱の開始直後は、還流コンデンサによる除熱能力の未利用部分が多く除熱の効率がよいとはいえない。

【0006】また、重合体を着色剤等を添加せずにシート等の成形物に加工する際に生じる重合体特有の着色は初期着色と称され、小さい程好ましい。

【0007】しかし、上記①の方法においては低活性重合開始剤が重合体中に残留し、上記②の方法においては所定の重合転化率に到達した後の重合時間が短いことから2回目に仕込んだ重合開始剤が重合体中に残留する。そのため、上記①、②の方法によれば、得られる重合体をシート等に成形した場合の初期着色性が悪化するという不都合がある。

【0008】従って、本発明の課題は、還流コンデンサを備えた重合器で塩化ビニル等を懸濁重合することにより重合体を製造する方法であって、除熱を効率的に行って、重合時間を短縮することができ、しかもシート等に成形した場合、得られる成形物の初期着色性が良好である重合体を製造することができる製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは銳意研究を重ねた結果、上記課題を解決した。本発明は、塩化ビニル又は塩化ビニルを含む単量体混合物を還流コンデンサを備えた重合器中で懸濁重合することにより重合体を製造する方法において、前記還流コンデンサによる除熱開始後重合転化率が60%に到達するまでの間に、ベンゼン中0.1mol/L濃度における10時間半減期温度が40°C以下の高活性油溶性重合開始剤を仕込む工程を有し、前記油溶性重合開始剤の仕込み量が単量体100重量部当り0.0001~0.02重量部であり、前記油溶性重合開始剤の仕込み速度が1分間当たり前記仕込み量の0.5~5重量%であることを特徴とする重合体の製造方法を提供する。

【0010】高活性油溶性重合開始剤

本発明において使用される、ベンゼン中0.1mol/L濃度における10時間半減期温度が40°C以下の高活性油溶性重合開始剤としては、アセチルシクロヘキシルスルホニルバーオキシド（ベンゼン中0.1mol/L濃度における10時間半減期温度：26.5°C）、イソブチリルバーオキシド（同32.5°C）、 α -クミルバーオキシネオデカノエート（同36.6°C）、ジイソプロピルベンゼン（同36.4°C）、ジアリルバーオキシカーボネート（同38.3°C）等が挙げられ、これらは単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。これらの高活性油溶性重合開始剤の

20

30

40

50

3

中で好ましいものは、イソブチリルバーオキシド及び α -クミルバーオキシネオデカノエートである。

【0011】上記高活性油溶性重合開始剤の所定量が、還流コンデンサによる除熱開始後重合転化率が60%、好ましくは50%に到達するまでの間に、所定の仕込み速度で仕込まれる。これにより、重合時間を短縮することができ、しかも初期着色性が良好な成形物が得られる重合体を製造することができる。還流コンデンサによる除熱開始前に前記高活性油溶性重合開始剤の添加を開始すると、重合反応熱の増大によりジャケットの除熱能力の限界を超えることとなり重合器内の温度を所定の温度に維持するのが困難になったり、得られる重合体中のフィッシュアイが増大するという不都合が生じる。一方、重合転化率が60%を超えてから前記高活性油溶性重合開始剤を添加すると、重合体中の該開始剤の残留量が増して、かかる重合体を成形した場合の初期着色性が悪化することになる。

【0012】上記高活性油溶性重合開始剤の仕込み量は、単量体 100重量部当たり 0.0001~0.02重量部であり、好ましくは 0.001~0.01重量部である。上記高活性油溶性重合開始剤の仕込み量が多くなると、得られる重合体中の該開始剤の残留量が増加してかかる重合体を成形した場合の初期着色性を低下させ、少なすぎると重合時間をあまり短縮することができない。

【0013】また、上記高活性油溶性重合開始剤の仕込み速度は、1分間当たり前記仕込み量の 0.5~5重量%であり、好ましくは 1~3重量%である。上記高活性油溶性重合開始剤の仕込み速度が大きすぎると重合反応による発熱量が急激に増大し、ジャケット及び還流コンデンサによる除熱能力が不足して重合器内の温度を一定に制御することが困難となる等の不都合が生じる。また、前記仕込み速度が小さすぎると、還流コンデンサによる除熱の開始直後の該コンデンサの除熱能力の未利用部分が多くなり、除熱効率が悪く重合時間をあまり短縮することができない等の不都合が生じる。

【0014】重合体製造方法

本発明における塩化ビニル等の懸濁重合による重合体の製造は、例えば以下のようにして実施される。まず、ジャケット及び還流コンデンサを備えた重合器に、水性媒体及び分散剤を仕込み、次に、該重合器内を排気後塩化ビニル等を仕込んで、更に、一般的に使用されている、上記高活性油溶性重合開始剤以外の重合開始剤及び必要に応じてその他の添加剤を仕込む。続いて、該重合器内を所定の重合温度に昇温することにより重合反応を開始させる。重合反応開始後、ジャケットに冷却水を通し、重合反応熱の除去を開始して重合器内の温度を一定に保持しながら反応を行わせる。次に、仕込み单量体の重合転化率が15%以上に達したら還流コンデンサによる除熱を開始する。還流コンデンサによる除熱の開始時期が早すぎると得られる重合体の粒度が粗くなったり、プロッ

4

ク状の重合体が生成することができ、遅すぎると重合時間を短縮することができない。還流コンデンサによる除熱を開始した後重合転化率が60%に到達するまでの間に、上記したように前記高活性油溶性重合開始剤の所定量を所定の仕込み速度で仕込む。重合終了後は未反応の单量体を回収し、生成した重合体を重合器外に抜き出す。

【0015】本発明の製造方法を適用して重合を行う单量体は、塩化ビニル単独のほか、塩化ビニルを主体とする单量体混合物（通常、塩化ビニル50重量%以上）が包含され、この塩化ビニルと共に重合されるコモノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル；例えば、エチレン、プロピレン等のオレフィン；無水マレイン酸；アクリロニトリル；スチレン；塩化ビニリデン；その他塩化ビニルと共に重合可能な单量体が例示される。

【0016】また、上記の製造方法において最初に重合器に仕込まれる、上記高活性油溶性重合開始剤以外の重合開始剤としては、ベンゼン中 0.1mol/L 濃度における10時間半減期温度が40°Cを超えて55°C以下の低活性重合開始剤を使用する。かかる低活性重合開始剤としては、例えば、ジイソプロピルバーオキシジカルボネート（ベンゼン中 0.1mol/L 濃度における10時間半減期温度：40.5°C）、ジ-2-エチルヘキシリバーオキシジカルボネート（同43.4°C）等のバーオキシカルボネート化合物、t-ヘキシリバーオキシビラート（同53.2°C）、t-ブチルバーオキシネオデカノエート（同46.5°C）、t-ヘキシリバーオキシネオデカノエート（同49.7°C）等のバーオキシエステル化合物、2,2-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル（同51.0°C）等のアゾ化合物等が挙げられ、これらは単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。かかる低活性重合開始剤の仕込み量は、還流コンデンサによる除熱開始前のジャケット単独での除熱能力を超えない範囲で適宜設定すればよく、好ましくは、仕込み单量体 100重量部当たり 0.03~0.12重量部であり、更に好ましくは 0.05~0.08重量部である。この重合開始剤の仕込み量が多くなると、得られる重合体をシート等に成形した場合の初期着色性が悪化する原因となり、少なすぎると、重合時間の短縮化が図れず、生産性低下の原因となる。

【0017】上記の製造方法において仕込まれる水性媒体の量は、仕込み单量体 100重量部当たり、通常、100~200重量部であり、好ましくは、110~160重量部である。

【0018】更に、上記の製造方法において仕込まれる分散剤は、従来公知のものでよく、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の水溶性セルロースエーテル；部分ケン化ポリビニル

10

20

30

40

50

5

アルコール；アクリル酸重合体；ゼラチン等の水溶性ポリマーが挙げられる。これらは単独でも2種以上の組合せでも使用することができる。また、前記の分散剤と共にソルビタンモノラウレート、ソルビタントリオレート、グリセリントリステアレート、エチレンオキシド-ブロビレンオキシド-ブロックコポリマー等のノニオン性乳化剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレングリセリンオレート、ラウリル酸ナトリウム等のアニオン性乳化剤等を使用することもできる。分散剤の仕込み量は、仕込み単量体 100重量部

当たり、通常、0.03~2.0重量部であり、好ましくは0.04~0.15重量部である。

【0019】また、必要に応じて、その他の添加剤として塩化ビニル系の重合に適宜使用される重合調整剤、連鎖移動剤、pH調整剤、ゲル化改良剤、帯電防止剤、スケール防止剤などを添加することも任意である。

【0020】この重合に際しての他の条件、例えば重合器への水性媒体、塩化ビニル単量体、場合によっては他のコモノマー、分散剤等の仕込方法は従来公知の方法で行えばよく、重合温度等の重合条件も従来公知のものでよい。

【0021】

【実施例】以下、本発明における重合体製造方法を具体例を挙げて説明する。

実施例1

重合器として、ジャケット（最大除熱能力：70 Mcal/Hr）及び還流コンデンサ（最大除熱能力：50 Mcal/Hr）を備えた内容積2m³のステンレス製重合器を用いた。実験の安全性を考慮して、ジャケットの除熱能力を55 Mcal/Hrに、還流コンデンサの除熱能力を45 Mcal/Hrに設定して実験を行った。前記重合器に、脱イオン水 856g、部分けん化ポリビニルアルコール 206g 及びセルロースエーテル137g を投入して、該重合器内を50mmHgになるまで脱気した後塩化ビニル単量体685kgを仕込み、続いて、重合器内の反応混合物を攪拌しながら、更に重合開始剤(1)として低活性重合開始剤としてジ-2-エチルヘキシリバーオキシジカーポネート（ベンゼン中 0.1mol/L 濃度における10時間半減期温度：43.4°C）190gと、t-ブチルバーオキシネオデカノエート（同半減期温度：46.5°C）190gとをポンプで圧入した。その後、前記ジャケットに热水を通じて重合器内を57°Cまで昇温して、次に、該ジャケットに冷却水を通して重合器内の温度を57°Cに保持して重合を行わせた。

【0022】重合転化率が15%に達した時点で、前記還流コンデンサによる除熱を開始すると同時に、前記重合器内に重合開始剤(2)としてイソブチリルバーオキシド（同半減期温度：32.5°C）の添加を開始した。イソブチリルバーオキシドの仕込み量は60gであり、仕込み速度は1分間当り1gとした。イソブチリルバーオキシドの添加が終了した時点の重合転化率は40%であった。

6

【0023】引き続き重合を行い、前記重合器の内圧が6.0kgf/cm²・Gに低下した時点で重合反応を停止し、未反応单量体を回収した後、反応混合物であるスラリーを重合器から取り出し、脱水乾燥して塩化ビニル重合体を得た。尚、昇温開始から重合反応の停止までに要した時間（重合時間）を表1に示す。

【0024】得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合の初期着色性を評価するために、クロマテックネス指数（b値）を下記の方法で測定した。その結果を表1に示す。

【0025】・b値の測定

得られた塩化ビニル重合体 100重量部、ラウリン酸ズ系安定剤（昭島化学社製、TS-101）1重量部、カドミウム系安定剤（勝田化工社製、C-100 J）0.5重量部及び可塑剤としてジオクチルフタレート 50重量部を配合し、2本ロールミルを用いて 150°Cで5分間混練した後、厚さ 0.8mmのシートを形成した。次にこのシートを裁断して重ねて 4cm×4cm×1.5cm（厚さ）の型枠に入れて 150°C、65~70kgf/cm²で加熱、加圧成形して測定試料を作成した。この測定試料について、光電色彩計（日本電色工業株式会社製）を用いて、JIS Z 8730(1980)に記載のハンターの色差式におけるクロマテックネス指数b値を求め、b値が小さい程黄み度が小さい、即ち、初期着色性が良好であると評価した。

【0026】b値は次のようにして求める。JIS Z 8722の記載に従って、標準光C、光電色彩計（日本電色工業株式会社製、Z-1001 DP型測色色差計）を用い、刺激値直読方法により、XYZ表色系の刺激値Y及びZを求める。照明及び受光の幾何学的条件としては、JIS Z 8722の4.3.1項に記載の条件dを採用した。求められた刺激値Y及びZから、JIS Z 8730(1980)に記載の式：b = 7.0(Y - 0.87Z) / Y^{1/2}により、b値が算出される。

【0027】また、得られた重合体をシートに成形した場合のフィッシュアイの個数を下記の方法で測定した。その結果を表1に示す。

【0028】・フィッシュアイの測定

得られた塩化ビニル重合体 100重量部、フタル酸ジオクチル50重量部、三塩基硫酸鉛 0.5重量部、ステアリン酸鉛 1.5重量部、酸化チタン 0.1重量部及びカーボンブラック0.05重量部の配合割合で調製した混合物の25gを、混練用6インチロールによって 140°Cで5分間混練した後、幅10mm、厚さ 0.2mmのシートに成形し、得られたシート 100cm² 当りの透明粒子数（フィッシュアイ）の個数を計数した。

【0029】比較例1

本比較例1においては、還流コンデンサによる除熱開始後にイソブチリルバーオキシドを添加しなかった以外は実施例1と同様にして重合を行った。重合時間を表1に示す。得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場

合の初期着色性を評価するために、実施例1と同様の方法でb値を測定した。その結果を表1に示す。また、得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合のフィッシュアイの個数を実施例1と同様の方法で測定した。その結果を表1に示す。

【0030】比較例2

本比較例2においては、イソブチリルバーオキシドの仕込み速度を1分間当たり10gとした以外は実施例1と同様にして重合を行った。重合時間を表1に示す。尚、イソブチリルバーオキシドの添加終了時における重合転化率は25%であった。

【0031】また、本比較例2においては、イソブチリルバーオキシドの仕込み速度が大きかったために、重合反応速度が急激に増大して発熱量が急激に増加し、ジャケット及び還流コンデンサによる除熱が重合転化率30%付近で一時的に間に合わなくなり、重合器内の温度を57°Cに制御することができず、重合器内の温度が約3°C上昇してしまった。

【0032】得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合の初期着色性を評価するために、実施例1と同様の方法でb値を測定した。その結果を表1に示す。また、得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合のフィッシュアイの個数を実施例1と同様の方法で測定した。その結果を表1に示す。

【0033】比較例3

本比較例3においては、重合開始剤(1)としてジ-2-エチルヘキシルバーオキシジカーポネート190g及びt-ブチルバーオキシネオデカノエート190gに加えて、更に3,5,5-トリメチルヘキサノイルバーオキシド(ベンゼン中濃度0.1mol/Lにおける10時間半減期温度:59.5°C)80gを使用し、しかも、還流コンデンサによる除熱開始後にイソブチリルバーオキシドを添加しなかった以外は実施例1と同様にして重合を行った。重合時間を表1に示す。得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合の初期着色性を評価するために、実施例1と同様の方法でb値を測定した。その結果を表1に示す。また、得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合のフィッシュアイの個数を実施例1と同様の方法で測定した。

その結果を表1に示す。

【0034】比較例4

本比較例4においては、重合開始剤(1)としてジ-2-エチルヘキシルバーオキシジカーポネート190g及びt-ブチルバーオキシネオデカノエート190gの代わりに、ジ-2-エチルヘキシルバーオキシジカーポネート184g及びt-ブチルバーオキシネオデカノエート184gを使用し、しかも、還流コンデンサによる除熱開始後、重合開始剤(2)としてイソブチリルバーオキシドの代わりにジ-2-エチルヘキシルバーオキシジカーポネート46g及びt-ブチルバーオキシネオデカノエート46gを使用し、それぞれを1分間当たり1gの仕込み速度で同時に添加(つまり、重合開始剤(2)としては1分間当たり2gの仕込み速度で添加)した以外は実施例1と同様にして重合を行った。重合時間を表1に示す。尚、ジ-2-エチルヘキシルバーオキシジカーポネート46g及びt-ブチルバーオキシネオデカノエート46gの添加終了時点の重合転化率は45%であった。得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合の初期着色性を評価するために、実施例1と同様の方法でb値を測定した。その結果を表1に示す。また、得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合のフィッシュアイの個数を実施例1と同様の方法で測定した。その結果を表1に示す。

【0035】比較例5

本比較例5においては、重合開始剤(1)としてジ-2-エチルヘキシルバーオキシジカーポネート190g及びt-ブチルバーオキシネオデカノエート190gに加えて、更にイソブチリルバーオキシド40gを使用し、しかも、還流コンデンサによる除熱開始後にイソブチリルバーオキシドを添加しなかった以外は実施例1と同様にして重合を行った。重合時間を表1に示す。得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合の初期着色性を評価するために、実施例1と同様の方法でb値を測定した。その結果を表1に示す。また、得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合のフィッシュアイの個数を実施例1と同様の方法で測定した。その結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
重合開始剤(1) (g)	重合開始剤 A (0.0277)	190 (0.0277)	190 (0.0277)	190 (0.0277)	184 (0.0269)	190 (0.0277)
()内: 单量体 100重量部当 りの仕込み量 (重量部)	重合開始剤 B (0.0277)	190 (0.0277)	190 (0.0277)	190 (0.0277)	184 (0.0269)	190 (0.0277)
重合開始剤 C ——	——	——	——	80 (0.0117)	——	——
重合開始剤 D ——	——	——	——	——	——	40 (0.0058)
重合開始剤(2) (g)	重合開始剤 A ——	——	——	——	46 (0.0067)	——
()内: 单量体 100重量部当 りの仕込み量 (重量部)	重合開始剤 B ——	——	——	——	46 (0.0067)	——
重合開始剤 C 60 (0.0088)	——	——	60 (0.0088)	——	——	——
重合開始剤(2) の仕込み速度 1 g/分	——	——	10 g/分	——	2 g/分 (46mg/g/分)	——
重合時間	4 時間17分	5 時間 3 分	4 時間20分	4 時間32分	4 時間27分	4 時間30分
b 値	9.4	10.1	9.7	12.5	12.5	9.7
フィッシュアイ (個)	12	11	15	13	13	34

重合開始剤 A : ジ-2-エチルヘキシルハーオキシジカーボネート (半減期温度 : 43.4°C)
 重合開始剤 B : t-ブチルペーオキシネオデカノエート (半減期温度 : 46.5°C)
 重合開始剤 C : 3,5-トリメチルヘキサノイルハーオキシド (半減期温度 : 59.5°C)
 重合開始剤 D : イソブチリルハーオキシド (半減期温度 : 32.5°C)

【0037】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、重合体製造中、効率的に除熱を行うことができ、重合 1 バッチに要する時間を短縮することができるため生産性が向上す

る。また、本発明の製造方法を適用して得られた重合体をシート等に成形した場合、フィッシュアイが少なく、初期着色性が良好な成形物を得ることができる。